

Belastung des Bodensees mit organischen Spurenstoffen – Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polybromierten Diphenylethern in Sedimenten, Muscheln und Fischen

VON JÖRG A. PFEIFFER, Möglingen

ZUSAMMENFASSUNG

Typische Vertreter von problematischen Verunreinigungen sind polychlorierte Biphenyle (PCB), die aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften bereits vor über 20 Jahren verboten wurden. Eine mit den PCB strukturell verwandte Klasse, die polybromierten Diphenylether (PBDE), wurde seit den 1970er Jahren als Flammschutzmittel eingesetzt. Für verschiedene PBDE wurden zum Teil stark ansteigende Umweltkonzentrationen über die letzten Jahrzehnte beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Konzentrationen ausgewählter Kongenere von PBDE und PCB in Brachsen (*Abramis brama*), Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und Sedimentproben des Bodensees bestimmt. Ziel der Arbeit war es unter anderem, damit Aussagen über den potenziellen Übergang vom Sediment in Biota zu bekommen.

Folgende Auffälligkeiten ergaben die Untersuchungen: Nur die PCB-Konzentrationen waren in den oberen, jüngeren Schichten niedriger als in den tieferen, was den Trend zu abnehmenden Umweltkonzentrationen dokumentiert. Die relativen Konzentrationen der Einzel-PCB zueinander zeigten Übereinstimmung mit der technischen PCB-Mischung „Chlophen-A60“. Bei Fischen ergaben sich Hinweise auf eine isomerenspezifische Aufnahme oder den spezifischen Abbau bestimmter PBDE-Kongenere. Das Fischalter bzw. die Fischlänge war in keiner eindeutigen Weise mit den gefundenen Konzentrationen korrelierbar – vielmehr zeigte sich eine Überlagerung mit dem allgemeinen stagnierenden oder leicht abnehmenden Trend in der Umwelt.

Die in den Filets der Brachsen gefundenen maximalen PCB-Konzentrationen liegen deutlich unterhalb der gesetzlich festgelegten Richtwerte. Die entsprechenden PBDE-Konzentrationen, für die es keine Richtwerte gibt, liegen im Vergleich zu den PCB-Konzentrationen um ca. eine Größenordnung ($1 : 4-1 : 20$) niedriger. Die Konzentrationen bewegen sich in Bereichen wie sie in alpinen Bergseen vorkommen, die als wenig belastet gelten.

Schlüsselwörter: PCB, *Dreissena polymorpha*, PBDE, bromierte Diphenylether, *Abramis brama*, Sediment, polychlorierte Biphenyle, Bodensee

SUMMARY

Typical representatives of problematic pollutants are polychlorinated biphenyls (PCBs), which already have been banned 20 years ago due to their toxic properties. A compound class structurally related to the PCBs are polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). They have been used since the 1970s as flame retardants. For

some of the PBDEs, increasing concentrations have been observed in the environment over the last decades.

In this work the concentrations of selected congeners of PBDE and PCBs in bream (*Abramis brama*), zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and the sediment samples of Lake Constance were determined. Inter alia aim of the work was to get information about the potential transfer of these substances from sediment into biota.

Following significant observations could be made: The PCB concentrations were lower in the upper, younger layers than in the deeper, older layers. This finding confirmed the trend of decreasing concentrations of these chemicals in the environment with time. The congener profiles, i.e. the relative concentrations of individual PCB congeners, showed similarities with those of the technical PCB mixture "Clophen-A60". There were indications of isomer specific uptake or removal of certain PBDE congeners in fish. No clear correlation could be found between the age or length of fish with the concentrations determined. In fact the results demonstrate an overlay of stagnating or slightly declining trends in the environment.

The maximum PCB-concentrations found in this work were significantly lower than the threshold value which has been laid down for freshwater fish in Germany (SHmV). Compared to the PCB levels the respective PBDE concentrations are by about one order of magnitude (1 : 4-1 : 20) lower. The levels are in the range of concentrations observed in alpine lakes.

Keywords: PCB, *Dreissena polymorpha*, PBDE, bromo diphenylether, *Abramis brama*, Lake Constance, sediment, polychlorinated biphenyls, Bodensee

ALLGEMEIN

Das Vorkommen von organischen Mikroverunreinigungen im Bodensee ist durch verschiedenste Studien belegt (ROSSKNECHT, 1992). Vor allem persistente lipophile organische Verbindungen werden in Sedimenten abgelagert und können sich in Fischen und Muscheln anreichern (ZENNEG, 2003). Als typischer Vertreter dieser persistenten Mikroverunreinigungen sind die polychlorierten Biphenyle (PCB) zu nennen, die wegen ihrer ubiquitären Verteilung, ihrer Bioakkumulation und nicht zuletzt wegen verschiedener toxikologischer Aspekte seit Ende der 1970er Jahre weitgehend verboten sind. Aufgrund ihrer Persistenz sind sie aber nach wie vor in der Umwelt nachweisbar.

Polybromierte Diphenylether (PBDE) sind den PCB strukturell und auch hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich. Sie werden seit den 1970er Jahren als Flammschutzmittel in Kunststoffen und Textilien eingesetzt. Wie bei den PCB konnten für diese Substanzklasse in den letzten Jahrzehnten ansteigende Umweltkonzentrationen festgestellt werden (MEIRONYTÉ, 1998). Für die kommerziellen Mischungen bestehen nach einer Richtlinie der Europäischen Union zur Beschränkung der Verwendung gefährlicher Stoffe (RoHS 2002/95/EC) seit 2002 und 2004 (EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG; 2003/11/EC) Verbote. Das vollbromierte DecaBDE wurde befristet bis Juni 2008

von der Verbotsverordnung ausgenommen. Jedoch gilt das Verbot nach RoHS für diesen Stoff seit Juli 2008 wieder. Die polybromierten Diphenylether wurden auch in die Liste der prioritär gefährlichen Substanzen der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen. Aufgrund von freiwilligen Verwendungsverzichten zeigt sich ab dem Jahr 2000 ein abnehmender Trend bei den PBDE-Konzentrationen in Muttermilchuntersuchungen (VIETH, 2005).

Ergebnisse aus 2004/05 vorgenommenen Untersuchungen zum Vorkommen organischer Mikroverunreinigungen in Bodenseesedimenten zeigten, dass – bei einem insgesamt niedrigen Belastungsniveau – bei den polybromierten Diphenylethern dennoch ein Trend zu ansteigenden Konzentrationen in jüngeren Sedimentschichten zu beobachten war (IGKB, 2009).



Abb.1: Brachsen (*Abramis brama*) und die Zebrauschel (*Dreissena polymorpha*).

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden die PBDE und zur Vergleichbarkeit die PCB als „klassische“ Mikroverunreinigungen in Fischen, Muscheln und Sedimenten des Bodensees bestimmt. Für die Untersuchungen boten sich als bodenlebende Fischart Brachsen (*Abramis brama*) und als eine ihrer Nahrungsgrundlagen die Zebrauschel (*Dreissena polymorpha*) (siehe Abb. 1) an.

Bei der Auswahl der Probenahmepunkte wurden Gebiete im Mündungsbereich der baden-württembergischen Bodenseezuflüsse Schussen und Argen, Bereiche in der Bregenzer Bucht und auf der schweizerischen Seite die Steinacher Bucht sowie der Untersee bei Hornstaad ausgewählt. Zusätzlich erfolgten Probenahmen im Mündungsbereich der Seefelder Ach und an der tiefsten Stelle des Bodensee-Obersees. Die Positionen der sieben Probenahmebereiche sind in Abb. 2 dargestellt.

Die Sedimententnahmen erfolgten im Oktober 2008 jeweils in einem Gebiet von ca. 200 m x 200 m durch 10 Einzelproben je Bereich. Eine Entnahme von Muscheln wurde mit Ausnahme der tiefsten Stelle im gleichen Probenahmebereich durchgeführt. Von ortsansässigen Fischern wurden insgesamt 547 in den Beprobungsgebieten gefangene Fische zur Verfügung gestellt.

ANALYTIK

Die Extraktion der zerkleinerten und gefriergetrockneten Fischfilet- und Muschelproben erfolgte mit *n*-Hexan, zur Extraktion der Sedimente wurde Dichlormethan verwendet. Vor der weitergehenden säulenchromatographischen

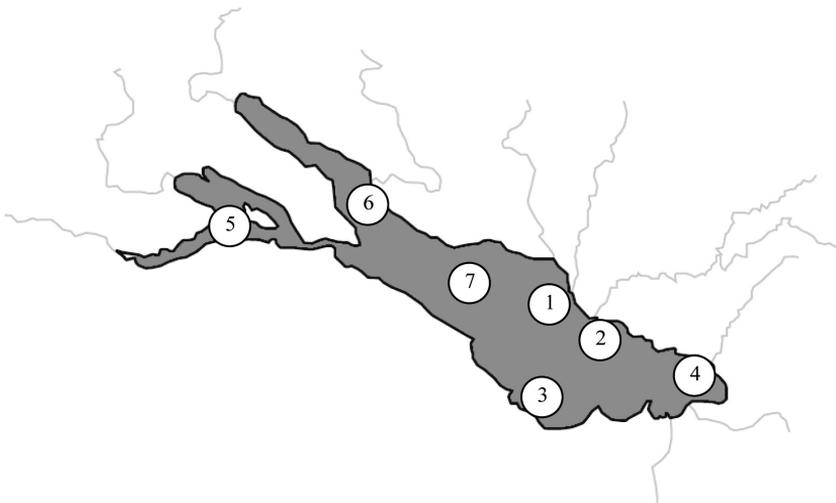


Abb. 2: Probenahmepunkte 1. Schussenmündung, 2. Argenmündung, 3. Steinacher Bucht, 4. Bregenzer Bucht, 5. Untersee, 6. Seefelder Ach und 7. Seemitte Fischbach-Uttwil.

Aufreinigung wurden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Quantifizierungsstandardverbindungen zugegeben. Die Bestimmungen der Analyten wurden mittels hochauflösender Gaschromatographie in Verbindung mit niederauflösender Massenspektroskopie durchgeführt. Die Wiederfindungsraten lagen bei den Fischproben bei über 87%.

UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

PCB und PBDE ließen sich in allen untersuchten Umweltkompartimenten nachweisen. Die ansteigenden Konzentrationen in der Reihe Sediment – Muschel – Fisch weisen auf die Anreicherung der Substanzen entlang der Nahrungskette hin. So steigerten sich die auf Trockensubstanz bezogenen Mediankonzentrationen der PCB von den Sedimenten zu den Muscheln um einen Faktor 2,6, von den Muscheln zu den Fischen um einen weiteren Faktor 5,8. Die PBDE wurden entlang der Nahrungskette um einen Faktor 2,4 bzw. 4,0 angereichert. Die maximal gemessene PCB₆-Konzentration lag bei 57 µg/kg TS.

Die Mediankonzentrationen der PCB₆ (Summe der sechs Indikator-PCB) lagen bei den nach Untersuchungsregionen eingeteilten Sedimenten zwischen 2,3 µg/kg TS und 21,8 µg/kg TS. Abgesehen von wenigen, punktuellen Spitzen (Abb. 3) zeigten die PCB eine gleichmäßige Verteilung bei insgesamt niedrigem Konzentrationsniveau, welches mit Untersuchungsergebnissen aus den Jahren 2004/2005 vergleichbar ist. Ein insgesamt höheres Konzentrationsniveau konnte lediglich in den Sedimentproben aus dem Untersuchungsgebiet Untersee festgestellt werden. Die Konzentrationen der PCB unterschritten bei allen untersuchten Sedimenten die Qualitätsziele der VO-WRRL bzw. die Qualitätsnormen nach 76/464/EWG für Sedimente und Schwebstoffe (20 µg/kg TS pro Einzelkongener). Getrennte Untersuchungen der oberen und unteren Sedimentschichten deuten auf abnehmende Konzentrationen in den oberen Schichten hin.

Die Konzentrationen der PBDE sind in den untersuchten Sedimenten sehr gering und erreichen lediglich im Untersuchungsgebiet Seefelder Aach Medianwerte von 1,4 µg/kg TS (PBDE₇). Eine Korrelation der PCB mit dem PBDE ist wegen der niedrigen, diffusen Hintergrundkonzentrationen der PBDE i.A. nicht erkennbar. Das Verhältnis PCB₆:PBDE₇ streute über einen Bereich von ca. 4:1 bis zu 10:1. Bei höheren Konzentrationen, wie sie z.B. im Untersuchungsgebiet „Seefelder Aach“ auftreten, zeichnet sich ein linearer Zusammenhang zwischen den PCB und PBDE ab. Eine Interpretation der Befunde hinsichtlich unterschiedlicher regionaler Eintragsquellen- und Transportcharakteristika der Substanzklassen bedarf einer Bestätigung durch weitere Untersuchungen. Die Kongenerenprofile der PCB₆ sind sehr einheitlich und weisen Übereinstimmungen mit der technischen Chlophen-A60-Mischung auf. Für die PBDE wurden in den meisten Sedimentproben Verteilungen gefunden, die der technischen Pentabromdiphenylether-Mischung ähnlich sind.

In den sieben nach den Untersuchungsgebieten aufgeteilten Poolproben der Muscheln (*Dreissena polymorpha*) lagen die Konzentrationen der PCB₆ bezogen auf das Frischgewicht zwischen 1,8 und 4,6 µg/kg. Für die PBDE wurde ein

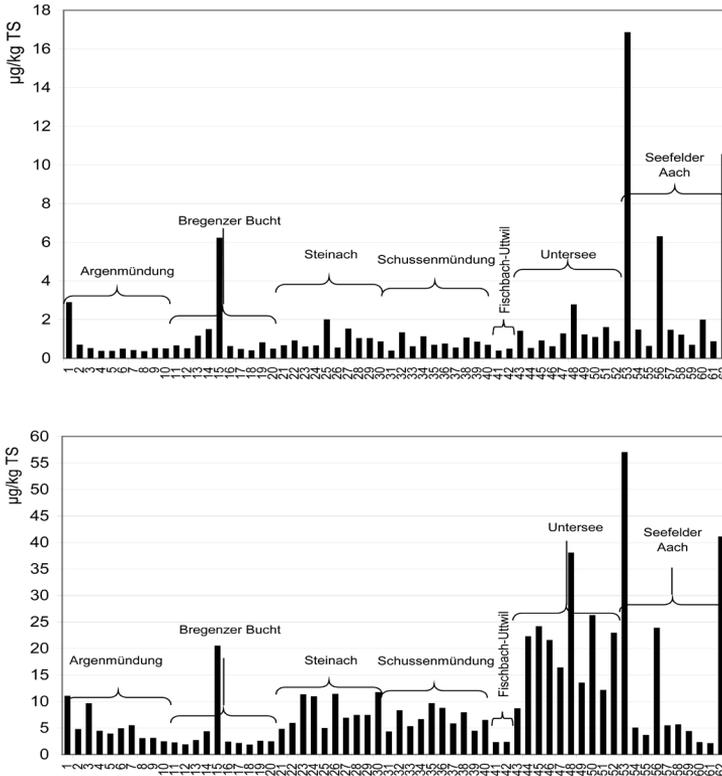


Abb. 3: (unten) PCB₆- und (oben) PBDE₇-Konzentrationen in Sedimenten.

Konzentrationsbereich von 0,2–0,53 µg/kg ermittelt. Eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der korrespondierenden Sedimente konnte nicht festgestellt werden. Die Kongenerenprofile mit dominierenden PCB-153 und BDE-47 entsprechen weitgehend den in den Sedimenten festgestellten Verteilungen. Für die Konzentrationen der PCB₆ und der PBDE₇ wurde in *Dreissena polymorpha* ein Verhältnis von etwa 9:1 ermittelt.

In den Filets der Brachsen (*Abramis brama*) lag der Medianwert der PCB₆ bezogen auf das Frischgewicht bei 22,2 µg/kg. Als maximale Konzentration wurden 298 µg/kg Frischgewicht gefunden. Für das Verhältnis der PBDE zu den PCB konnte ein gleichmäßiger Wert von etwa 12:1 ermittelt werden. Während das von PCB-153 dominierte Kongenerenprofil der PCB nur wenig Unterschiede zu den Verteilungen in Sediment und Muscheln zeigte, wichen die PBDE-Kongenerenprofile erheblich von den Verhältnissen in den anderen Matrices ab. Als dominierendes Kongener trug das tetrabromierte BDE-47 sehr regelmäßig 75% an der Summe der untersuchten PBDE bei. Eine Abweichung der PBDE-Kongenerenreihenfolge konnte auch für die Brachsen bestätigt werden: das pentabromierte

Kongener BDE-100 überwiegt in Abweichung zum Kongener BDE-99 erheblich im Vergleich zu PBDE-Mischungen; das Verhältnis in den Fischen wird also stark von isomerenspezifischen Besonderheiten beeinflusst, die sich auf die Aufnahme oder den Abbau der Einzelkongenere auswirken. Interessanterweise tritt das für die Brachsenfilets typische PBDE-Kongenerenmuster mit der formalen Anreicherung des pentabromierten BDE-100 gegenüber dem Kongener BDE-99 auch schon in Haut- und Kiemenproben der untersuchten Fische auf. Diese Beobachtung könnte ein Indiz dafür sein, dass die typischen Verschiebungen der PBDE-Kongenerenprofile nicht nur durch metabolische Prozesse, sondern auch schon durch eine isomerenspezifische Aufnahme verursacht werden können. Die Beobachtung wirft auch die Frage nach den konkreten Matrices auf, aus denen z. B. die Fische die Substanzen aufnehmen. Neben den Nahrungsgrundlagen der Fische sollten zukünftig auf jeden Fall Austausch- und Aufnahmeprozesse über die Wasserphase – hier sind PBDE und auch PCB in sehr niedrigen Konzentrationen verfügbar – und über Schwebstoffe des Bodensees berücksichtigt werden. Ein direkter Vergleich der Belastungssituation von Sedimenten und Schwebstoffen lässt Unterschiede für die Konzentrationsverhältnisse und die Verfügbarkeit der Substanzklassen erwarten.

Die Kongenerenprofile der PCB und der PBDE zeigen bezogen auf die Leitkongenere keine Veränderungen in Abhängigkeit von Fischgewicht, Körperlänge und Fettgehalt. Dies scheint auch bei der überwiegenden Anzahl der untersuchten Proben in Bezug auf die Konzentrationen der Substanzen zuzutreffen. Basierend auf dem vorliegenden Datensatz konnte allerdings keine signifikante Abhängigkeit der Konzentrationen vom Alter oder der Länge der Fische ermittelt werden (Abb. 4). Beobachtet werden konnte ein Trend zu steigenden Konzentrationen mit zunehmendem Fettgehalt der Filets. Eine einfache Korrelation des Fettgehalts mit dem Fischalter ließ sich aber nicht ermitteln. Ausgeprägte regionsspezifische Unterschiede oder Abhängigkeiten der PCB- bzw. PBDE-Gehalte der Brachsenfilets von den Konzentrationen der korrespondierenden Muschel- und Sedimentproben konnten nicht festgestellt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass höhere Bodenseeorganismen wie *Abramis brama* im Vergleich zu den untersuchten Muscheln vermehrt lipophile Mikroverunreinigungen wie PCB und PBDE anreichern können. Das Verhältnis $PCB_6:PBDE_7$ ist in den Fischfilets mit ca. 12:1 gegenüber den Muscheln (ca. 9:1) etwas erhöht. Dies könnte als Indiz für unterschiedliche Aufnahme- oder Abbaumechanismen für die beiden Substanzklassen gewertet werden.

Die in die Brachsenfilets bestimmten PCB-Konzentrationen (bez. auf das Frischgewicht) liegen für die Medianwerte und auch für die Maximalwerte deutlich unterhalb der gesetzlich festgelegten Grenzwerte nach Kontaminanten-Verordnung. Für die PBDE, die in deutlich geringeren Konzentrationen vorliegen, bestehen bislang weder eindeutige Richtwerte noch Empfehlungen.

Die Sedimentvergleiche mit dem Rheineinzugsgebiet (KLEINKEMPER, 2007) oder den hochalpinen Lagen in Schweizer Bergseen (SCHEFFKNECHT, 2003) zeigen ähnliche Konzentrationen. Bei den untersuchten *Dreissena* waren die Werte

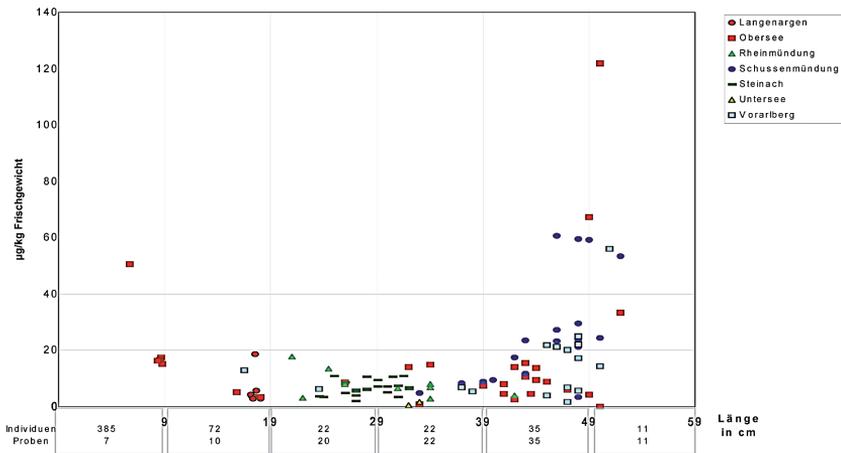


Abb. 4: PCB-153-Konzentrationen über die Fischlänge aufgetragen.

auf vergleichbarem Niveau mit Untersuchungen aus Flandern (COVACI, 2005). Vergleichbare Werte in Fischen waren wiederum in den Schweizer Bergseen (ZENNEG, 2003; VIVES, 2004) zu finden. Zum Teil deutlich höher lagen dagegen Untersuchungen von der Elbe aus dem Jahr 2001 (LEPOM, 2002).

DANKSAGUNG

Ein ganz herzlicher Dank geht an die Gesellschaft für Naturkunde in Württemberg, insbesondere an Herrn Dr. W. Schall für die Verleihung des Walter-Schall-Preises 2012.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jörg Metzger für die Bereitstellung und Überlassung dieses interessanten Themas sowie die exzellente Unterstützung.

Besonders danken möchte Herrn Dr. Bertram Kuch für die Betreuung der Arbeit inklusive den vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen.

Mein Dank geht des Weiteren an Herrn Dr. Harald Hetzenauer, Herrn Dr. Heinz Gerd Schröder, Herrn Herbert Löffler (Institut für Seenforschung, ISF, der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden, LUBW) für die tolle Zusammenarbeit bei der Projektierung und Realisierung des Forschungsvorhabens.

LITERATUR

COVACI, A., BERVOETS, L., HOFF, P., VOORSPOELS, S., VOETS, J., VAN CAMPENHOUT K., et al. (2005): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in freshwater mussels and fish from Flanders, Belgium. *J. Environ. Monit.* 7, 132–136.

IGKB (2009): Bodensee-Untersuchung-Seeboden (BUS). Forschungsprojekt von 2003–2006. Blauer Bericht 56, herausgegeben von Internationale Gewässerschutz Kommission für den Bodensee (IGKB). www.igkb.org.

KLEINKEMPER, J., GÄLLI, R. (2007): Sedimente am Hochrhein. Kurzbericht BMG Engineering AG, Schweizerische Bundesamts für Umwelt (BAFU).

LEPOM, P., KARASYOVA, T., SAWAL, G. (2002): Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in freshwater fish from Germany. *Organohal. Comp.* 58, 209–212.

MEIRONYTYÉ, D., BERGMAN, Å., NORÉN, K. (1998) Analysis of polybrominated diphenyl ethers in human milk. *Organohal. Comp.* 35, 387–390.

ROSSKNECHT, H. (1992): Chemische Untersuchungen des Wassers und der Sedimente von 44 Seen in Baden-Württemberg. Herausgegeben von Umweltministerium Baden-Württemberg. 28.

SCHEFFKNECHT, C. (2003): Umweltanalytik – Untersuchung schwer abbaubarer Schadstoffe in hochalpinen Regionen Vorarlbergs. Schriftenreihe Lebensraum Vorarlberg, 56.

VIETH, B. RÜDIGER, T., OSTERMANN, B., MIELKE, H. (2005): Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE). Abschlussbericht. Bundesamt für Risikobewertung (BfR). (UFOPLAN-Nr. 2002 61 218/03). <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2921.pdf>.

VIVES, I., GRIMALT, J. O., LACORTE, S., GUILLMÓN, M., BARCELÓ, D. (2004): Polybromodiphenyl ether flame retardants in fish from lakes in European high mountains and Greenland. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2338–2344.

ZENNEG, M., KOHLER, M., GERECKE, A. C., SCHMID, P. (2003): Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere*, 51, 545–553.

Adresse des Autors:

Dr. JÖRG A. PFEIFFER
Hauffstraße 2
71679 Asperg

